

УДК 542.87+543.422.3-74

КОМПОЗИТНЫЙ ГРАНУЛИРОВАННЫЙ АЭРОГЕЛЬ ОКСИД ГРАФЕНА/TiO₂ КАК ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР

© 2020 г. С. А. Баскаков^{a, b, *}, Ю. В. Баскакова^{a, b}

^aФГБУН Институт проблем химической физики РАН, просп. Академика Семенова, 1,
г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bОбщество с ограниченной ответственностью “ГРАФЕНОКС”, просп. Академика Семенова, 1,
г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: sabaskakov@gmail.com

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 25.10.2019 г.

Принята к публикации 25.10.2019 г.

Разработан и испытан композитный фотокатализатор на основе оксида графена и диоксида титана. Катализатор был получен в виде аэрогеля, который представлял собой гранулы (сферы и полусферы) диаметром 4–6 мм. Такая форма катализатора оказалась более удобной для использования по сравнению с порошкообразными фотокатализаторами с технологической точки зрения. Полученные композиты показали высокие фотокаталитические свойства на примере фотодеградация основных красителей метилового фиолетового (МФ) и метиленового синего (МС) в водных растворах.

Ключевые слова: Оксид графена, диоксид титана, фотокатализатор, фотодегградация, краситель, аэрогель, гранулы

DOI: 10.31857/S0023119320020023

Среди различных типов полупроводников (TiO₂, ZnO, CdS, WO₃ и др.) [1–4], диоксид титана (TiO₂) выделяется как важный и один из наиболее изученных полупроводниковых фотокатализаторов благодаря своей высокой фотокаталитической активности, доступности сырья, низкой стоимости, отсутствию токсичности (зарегистрирован как пищевая добавка E171), высокой химической стабильности и так далее. Однако, не смотря на все положительные качества, имеются факторы, препятствующие широкому применению TiO₂ в фотокаталитических системах очистки сточных вод. Это и большая ширина запрещенной зоны TiO₂ (~3.2 эВ) и короткая средняя длина свободного пробега электронов в этом материале [5]. Для преодоления этих двух недостатков используются в основном два метода: допирование (легирование) примесей в структуру TiO₂ и поверхностная сенсбилизация, приводящая к увеличению общей фоточувствительности и сдвигу зоны спектральной чувствительности в область видимого спектра [6, 7]. В данном случае частицы TiO₂ покрывают сенсбилизатором либо располагают частицы диоксида титана на его поверхности. Известно, что для легированного азотом рутила ширина запрещенной зоны уменьшается до 1.55 эВ [8]. Группа Чжоу обнаружила, что уровень примеси TiO₂, легированного атомами

La, примерно на 0.3 эВ ниже, чем зона проводимости чистого TiO₂, при этом полоса поглощения сдвигается в красную область спектра до 436 нм [9].

Несмотря на то, что допирование приводит к образованию нового энергетического уровня в материале, который обеспечивает активность TiO₂ в видимой области спектра, дополнительные примесные атомы или ионы одновременно исполняют роль центров рекомбинации для фотогенерированных пар “электрон–дырка” [10, 11]. Поэтому создание сенсбилизующего слоя снаружи частицы диоксида титана считается предпочтительным для модификации TiO₂. Для успешного использования в паре с TiO₂, сенсбилизатор должен удовлетворять некоторым ключевым критериям. Ширина запрещенной зоны должна быть уже, чем у TiO₂, т.к. сенсбилизатор будет возбуждаться излучением в видимой области спектра. Зона проводимости сенсбилизатора должна быть более положительной, чем у TiO₂ или, соответственно, валентная зона сенсбилизатора более отрицательной, чем у TiO₂. Необходимо учитывать особенности морфологии сенсбилизатора, его физико-химические особенности поверхности, для удобства способов получения, загрузки–выгрузки фотокатализатора из зоны реакции.

В последнее время в качестве сенсibilизатора диоксида титана активно исследуются различные модификации углеродных материалов, в том числе активированный уголь [12, 13], фуллерен C_{60} [14, 15], углеродные нанотрубки (УНТ) [16, 17] и др. Среди множества углеродных материалов особо стоит выделить графен. Уникальные свойства этого “звездного” материала, такие как высокая подвижность электронов при комнатной температуре (до $2.5 \times 10^5 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, превосходная механическая прочность (модуль Юнга ≈ 1 ТПа), внутреннее сопротивление деформации более 130 ГПа, высокая теплопроводность (выше $3000 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), полная непроницаемость для любых газов, большая удельная поверхность (до $2640 \text{ м}^2/\text{г}$) и др. [18], делают графен универсальным материалом, который справедливо привлекает к себе пристальное внимание исследователей из разных областей знаний. Естественно, графен считается перспективным модификатором для фотокатализаторов, основываясь на его уникальных свойствах. Нулевая запрещенная зона графена обеспечивает предварительное условие для использования в качестве идеального сенсibilизатора и его высокая подвижность электронов, являющаяся результатом делокализованного сопряженного p -электрона, полезна для результирующих фотокаталитических характеристик. Также графен осуществляет быстрый перенос фотоиндуцированного электрона между собой и TiO_2 , что эффективно подавляет рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар в TiO_2 [19].

Присутствие графена дает еще несколько полезных свойств. Большая удельная поверхность графена обеспечивает прочный и устойчивый каркас для размещения и поддержки частиц диоксида титана. Наличие остаточных кислородсодержащих групп (например, в восстановленном оксиде графена (ВОГ)) приводит к дополнительной фиксации TiO_2 за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия.

В данной работе предложен новый подход к синтезу фотокатализатора на основе оксида графена и TiO_2 . Разработанный образец представлял собой гранулы аэрогеля с равномерным распределением частиц диоксида титана. По нашему мнению, такая модификация фотокатализатора может дать дополнительные преимущества материалам на основе графена и TiO_2 для применения в системах очистки сточных вод от органических загрязнений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид графита был синтезирован модифицированным методом Хаммерса. Суспензии оксида графена (ОГ) в воде получали микромеханическим расслоением суспензии оксида графита в

ультразвуковом поле с использованием УЗ-диспергатора МЭФ 93.1 (ООО “МЭЛФИЗ Ультразвук”).

Методика приготовления гранулированного аэрогеля ($\text{TiO}_2/\text{ОГ}$) состояла в следующем. На первом этапе была приготовлена суспензия $\text{TiO}_2/\text{ОГ}$. Для этого рассчитанное количество порошка TiO_2 вводили в заранее приготовленную суспензию ОГ таким образом, чтобы концентрация компонентов в суспензии не превышала 20 мг/мл . Суспензию по каплям с помощью шприца дозатора прикапывали в стеклянный сосуд Дьюара заполненный жидким азотом. Замороженные капли в виде сфер или полусфер были высушены лиофильно в аппарате лиофильной сушки Martin Christ Alfa 1–2. Таким образом были получены композиты следующих составов: 70 : 30 и 50 : 50 (ОГ : TiO_2 вес. %). Аэрогели $\text{TiO}_2/\text{ОГ}$ легко разрушаются при контакте с водой, поэтому ОГ в образцах подвергался восстановлению, после которого гранулы при смачивании водой сохраняли форму. Восстановление проводили обработкой гранул в парах гидразина.

Удельную поверхность и распределение пор по размерам образцов определяли на анализаторе QADRASORB SI (США). Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе “Zeiss SUPRA 25” (энергия электронов 3.4 кВ , давление в камере $2 \times 10^{-5} \text{ Па}$).

Для проведения эксперимента по фотодegradации использовали растворы красителей: кристаллический фиолетовый (метилловый фиолетовый 10В) (МФ) и метиленовый синий (МС). Экспериментальная установка состояла из стеклянного реактора объемом 250 мл с охлаждающим контуром, снабженного тефлоновым мешалкой. Реактор устанавливали на магнитную мешалку, контур охлаждения подключали к термостату. Источником света служила энергосберегающая лампа F-SP-23-865-E27 “ЭРА” мощностью 23 Вт и цветовой температурой 4200 К . Спектр источника света с такой цветовой температурой максимально приближен к спектру дневного света. 150 мл раствора красителя и 150 мг композита $\text{ОГ}/\text{TiO}_2$ вносили в реактор и погружали в него лампу. Раствор термостатировали при $T = 30^\circ\text{C}$ в течение 20 мин . До включения лампы отбирали 1 мл раствора и определяли его как нулевую точку. После включения лампы каждые 30 или 60 мин отбирали на анализ 1 мл раствора. Фотодegradацию в процентах рассчитывали по изменению площади основного пика поглощения с максимумом $583\text{--}585 \text{ нм}$. Оптические спектры растворов были получены с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ в спектральном диапазоне $190\text{--}1000 \text{ нм}$ при спектральной ширине щели 4 нм .

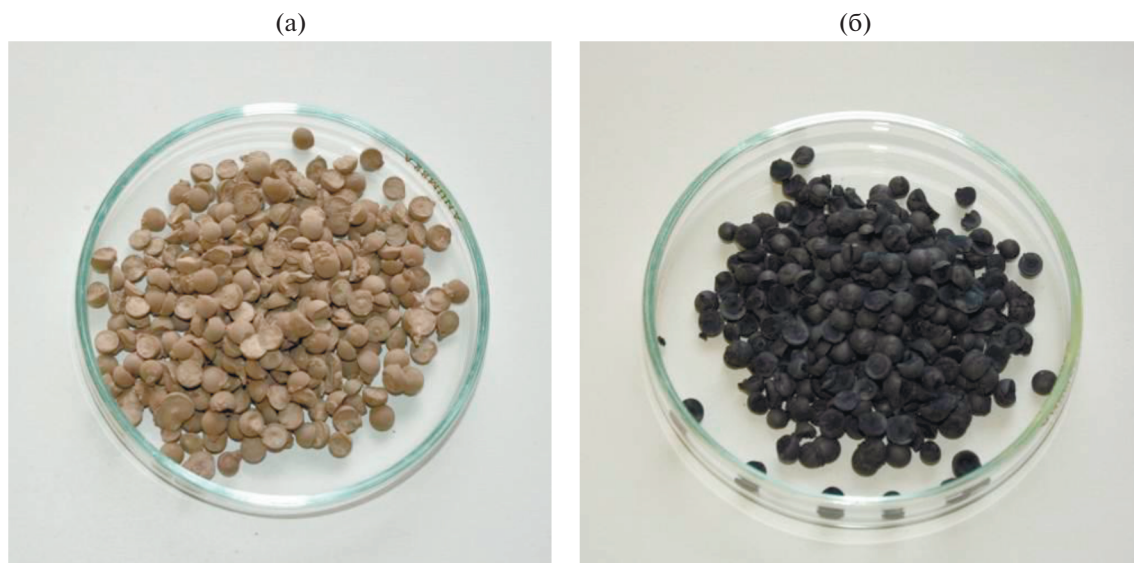


Рис. 1. Фотографии образцов композитных аэрогелей: а – OG-TiO_2 (70% : 30%); б – RGO-TiO_2 (70% : 30%) (после восстановления).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на многочисленные преимущества применения графена и его модификаций в качестве носителя фотокаталитических частиц, были обнаружены некоторые существенные недостатки. Объемные графеновые материалы в основном имеют существенно более низкую фактическую площадь по сравнению с теоретическим значением для монослоя графена [20], что может существенно сказаться на скорости переработки загрязнителей. В структуре ВОГ имеется множество дефектов, что отрицательно сказывается на длине свободного пробега электронов и может привести к сокращению жизни фотоиндуцированных электронов [21]. При восстановлении ОГ результирующие частицы ВОГ получаются неоднородными по толщине и размеру, что ухудшает контакт между базисной плоскостью листов графена и каталитическими частицами. Наконец, существует проблема удаления такого катализатора из зоны фотореакции. Предложенный в данной работе метод получения гранулированного фотокатализатора в виде аэрогеля TiO_2/OG не требует работы с сосудами под большим давлением, как в случае метода самосборки, требующего автоклавирования, является простым в техническом плане и имеет большой потенциал для масштабирования. Получаемые гранулы имеют вид сфер или полусфер диаметром 4–6 мм. На рис. 1 представлены фотографии образцов гранул OG-TiO_2 до и после восстановления.

Полученные образцы фотокатализатора после восстановления были изучены методом сканирующей электронной микроскопии. На рис. 2 можно видеть микрофотографии полученных гранул,

содержащих 30 и 50 вес. % диоксида титана. На рисунках отчетливо видна пористая структура аэрогеля с равномерно распределенными частицами TiO_2 на поверхности слоев ВОГ (RGO).

Структура поверхности и пористость фотокатализатора оказывает существенное влияние на его эффективность. Большая удельная площадь поверхности графенового аэрогеля создает прочную сеть для крепления и удержания фотокаталитических наночастиц. Также известно, что ОГ и RGO имеют высокую сорбционную емкость по отношению ко многим органическим загрязнителям. Для оценки поверхности и пористости образцы фотокатализатора были исследованы методом БЭТ по поглощению азота. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Согласно результатам анализа, удельные площади поверхности обоих образцов аэрогелей близки по своим значениям, однако, объем пор для образца состава 50 : 50 существенно больше образца, содержащего 30% диоксида титана. Таким образом, можно предположить, что диоксид титана при сушке препятствует сближению наноллистов ОГ, образуя систему пор между ними, и чем выше содержание TiO_2 в образце, тем объем пор больше. Диаграммы распределения пор по

Таблица 1. Результаты анализа композитов методом БЭТ

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}$, нм
RGO-TiO_2 (70% : 30%)	141.7	0.181	3.4
RGO-TiO_2 (50% : 50%)	130.9	0.269	3.1

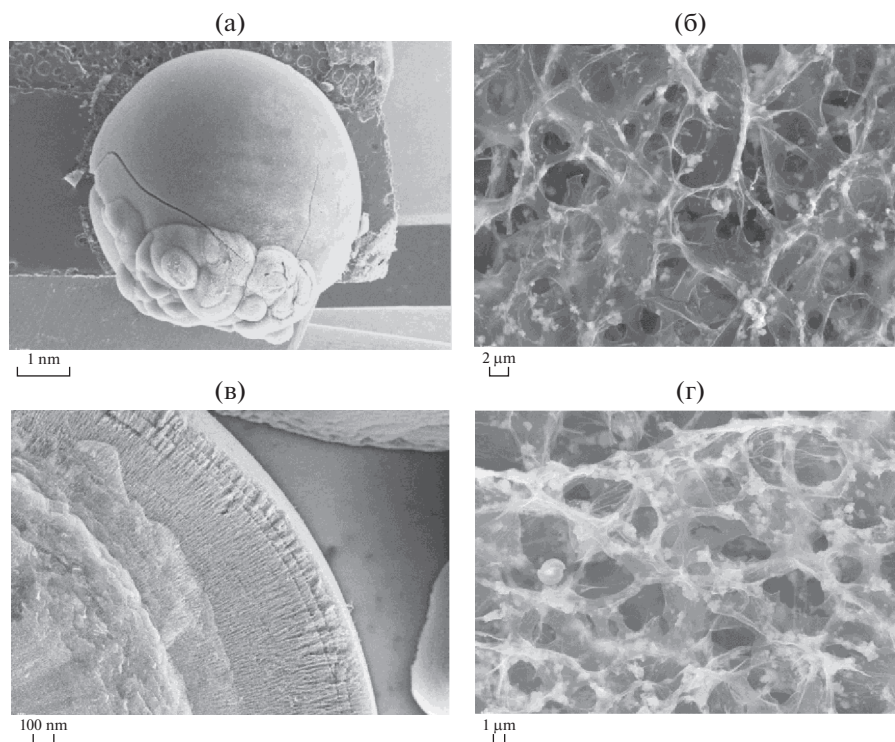


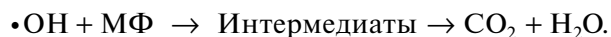
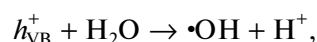
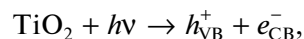
Рис. 2. СЭМ-изображения гранул композитов и их внутренней пористой структуры при разном разрешении: а, б – RGO–TiO₂ (70% : 30%), в, г – RGO–TiO₂ (50% : 50%).

размерам для испытываемых образцов аэрогелей показали, что объем пор приходится на нанопоры от 0.6 до 4.5 нм.

Была изучена фотодеградация красителя метилового фиолетового (МФ) в водных растворах (концентрация красителя 0.02 г/л) с композитными фотокатализаторами RGO–TiO₂ (70% : 30%) и RG–TiO₂ (50% : 50%) в качестве фотокатализатора.

Механизм фотодеградации в настоящее время достаточно хорошо изучен и в упрощенной форме проиллюстрирован в работе [22] еще в 1981 г., и объясняется адсорбцией фотона ($h\nu$) с более высокой энергией, чем 3.2 эВ, что приводит к возбуждению в связи с разделением заряда [23]. Когда запрещенную зону синтезированных нанокompозитов подвергают облучению светом с большей энергией, это приводит к генерации возбужденных электронно-дырочных пар e^-/h^+ (проводящий зонный электрон e_{CB}^- и дырка в валентной зоне h_{VB}^+). Образующиеся дырка и электрон считаются сильными окислителями и восстановителями соответственно. h_{VB}^+ при реакции с красителем вызывает его окисление с разложением на простые вещества (CO₂, H₂O и другие продукты минерализации).

Кроме того, в процессе фотодеградации может участвовать радикал $\bullet\text{OH}$. Его образование может быть обусловлено окислением воды при взаимодействии с h_{VB}^+ . Полученный таким образом свободный радикал ($\bullet\text{OH}$) обладает высоким окислительным потенциалом (2.80 В), который может окислить большинство богатых электронами органических молекул, превращая их в воду и углекислый газ.



На рис. 3 представлены оптические спектры водных растворов МФ вблизи основного пика при разных временах облучения для катализаторов TiO₂ и RGO–TiO₂ (50% : 50%). Из рисунка видно, что в присутствии композитного фотокатализатора после экспозиции раствора в течение 180 мин пик поглощения практически полностью исчезает, а в случае с чистым диоксидом титана, интенсивность основного пика еще достаточно высока.

На рис. 4а представлены экспериментальные данные по фотодеградации красителя МФ в про-

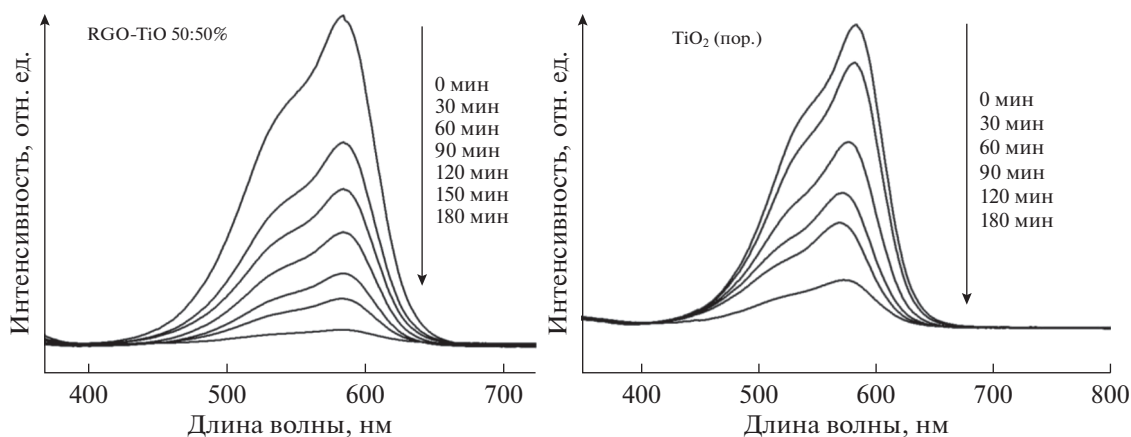


Рис. 3. Оптические спектры растворов красителя МФ в присутствии чистого TiO_2 и катализатора RGO– TiO_2 (50% : 50%).

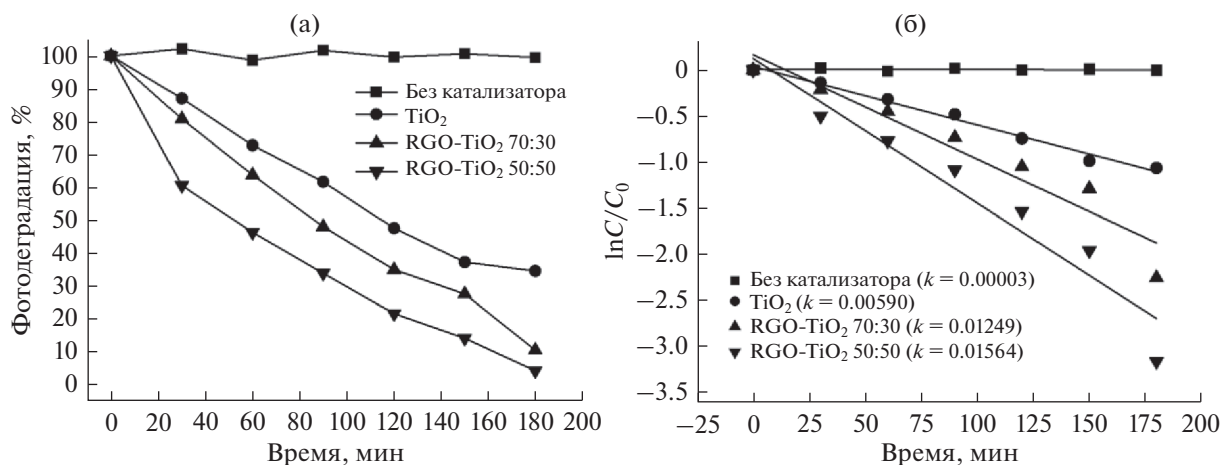


Рис. 4. а – Кривые изменения концентрации красителя МФ в процентах в зависимости от времени экспозиции; б – кинетика разложения метилового фиолетового.

центах от времени облучения. Из рисунка видно, что при облучении красителя в растворе без катализатора фотодеградация не происходит. Лучший результат показал композит, содержащий 50% TiO_2 . При этом через 3 ч в растворе остается менее 3% от начальной концентрации красителя МФ. Медленнее всего фотодеградация происходит при использовании чистого TiO_2 в качестве фотокатализатора. Известно, что ширина запрещенной зоны для анатаза составляет 3.2 эВ и для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости необходимы фотоны с длиной волны менее 390 нм, что уже попадает в ультрафиолетовый диапазон. Однако при использовании в качестве источника света бытовой люминесцентной лампы, как видно из рис. 4а, фотокаталитическая активность чистого TiO_2 достаточно высока. Это может быть объяснено тем, что спектр испускае-

мого света лампы частично захватывает и ближнюю УФ-область.

Были построены графические зависимости $-\ln(C_t/C_0)$ от времени облучения t , которые были аппроксимированы прямыми линиями (рис. 4б). Кинетические исследования были выполнены исходя из скорости распада красителя. Для описания кинетики фотодеградации органических молекул на поверхности полупроводникового материала успешно используют модель Ленгмюра–Хиншельвуда [24, 25], которая ранее применялась для систем газ/твердое тело. Согласно этой модели скорость мономолекулярной поверхностной реакции пропорциональна доле поверхности, покрытой реагентом, когда реагент более сильно адсорбируется на поверхности, чем продукты. После ряда упрощений [25] фотокаталитическое разложение метилового фиолетового описывается

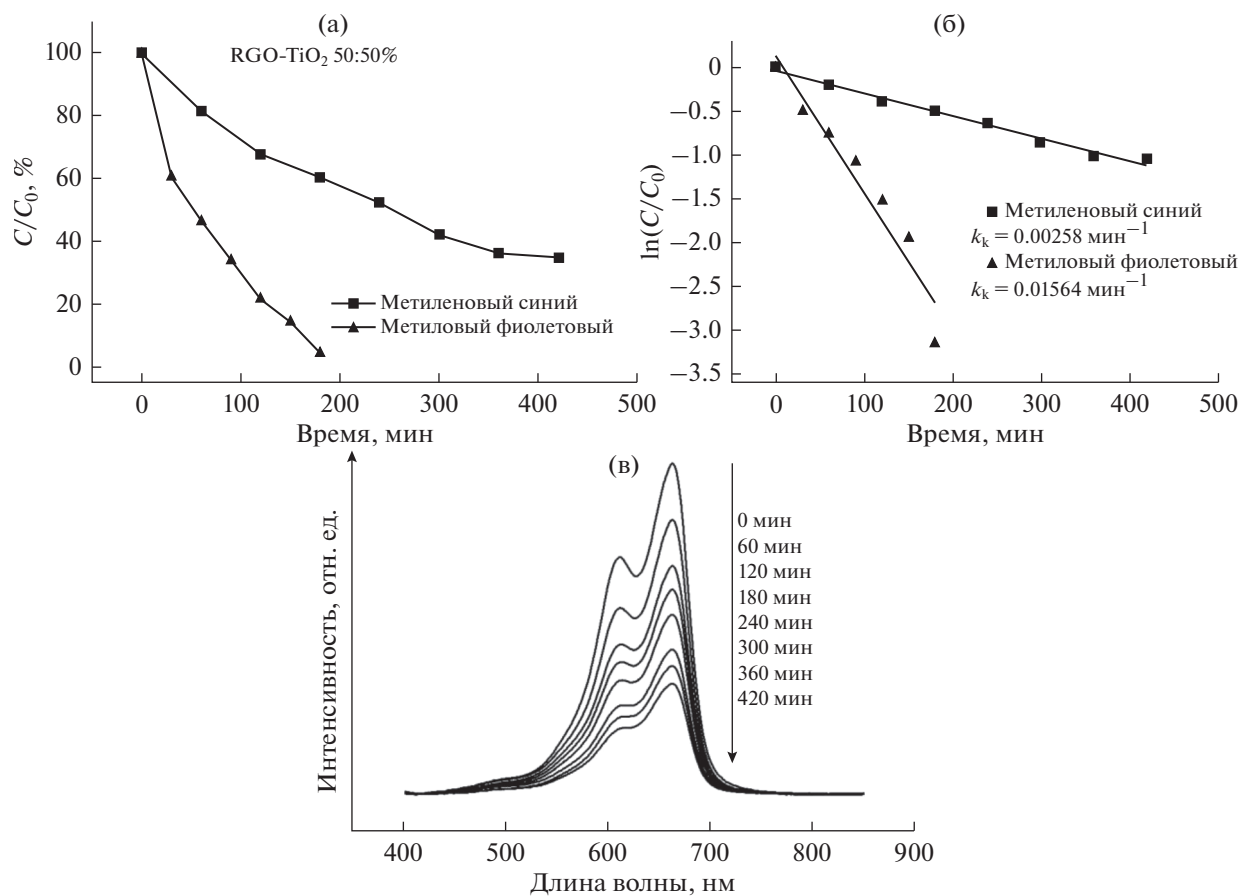


Рис. 5. а – Кривые изменения концентрации красителя МС и МФ с применением в качестве фотокатализатора RGO–TiO₂ 50% : 50%, б – кинетика фотодegradации, в – оптические спектры в области основного пика для красителя МС в процессе фотодegradации.

кинетической зависимостью псевдопервого порядка, выраженной как:

$$-dC/dt = k_k C. \quad (1)$$

Интегрирование вышеприведенного уравнения (с ограничением $C = C_0$ при $t = 0$, где C_0 является начальной концентрацией в объемном растворе после темновой адсорбции, а t является временем реакции), приводит к следующему соотношению:

$$-\ln(C_t/C_0) = k_k t, \quad (2)$$

где C_t и C_0 – концентрации реагентов в моменты времени t и 0 , соответственно, а k_k и t – кажущаяся константа скорости реакции и время соответственно. Таким образом, из графической зависимости наклон линий равен кажущейся константе скорости первого порядка (k_k). Результаты расчетов констант скоростей приведены на рис. 4б. Полученные данные по константам скорости фотодegradации МФ не уступают известным результатам в литературе [26, 27].

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что оптимальным в качестве фотокатализатора является состав RGO–TiO₂ 50% : 50%. На данном катализаторе был проведен эксперимент по фотодegradации другого широко применяемого в промышленности красителя – метиленового синего при тех же экспериментальных условиях.

На рис. 5а приведены кривые изменения концентрации красителя МС и МФ (для сравнения) в процентах в зависимости от времени облучения. Так же были построены логарифмические зависимости от C/C_0 и кажущиеся константы скорости реакции фотодegradации (рис. 5б). Из рисунков видно, скорость реакции в случае с МС несколько ниже по сравнению с МФ. Константа скорости реакции фотодegradации МФ составляет 0.01564 мин⁻¹, а для МС – 0.00258 мин⁻¹. Видно, что реакция фотодegradации метиленового синего протекает существенно медленнее по сравнению с МФ, что может быть связано с химической структурой красителя МС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицированные графеном композитные фотокатализаторы с TiO_2 стали “горячей” темой для исследований в последнее десятилетие. Графен оказался многообещающим носителем для фотоактивных наночастиц. Большая площадь поверхности, нулевая ширина запрещенной зоны, высокая подвижность и большое время жизни электронов, превосходная способность к их накоплению превращают графен в замечательный модификатор для традиционных фотокатализаторов. Разработанный нами гранулированный фотокатализатор на основе аэрогеля оксида графена показал достаточно высокую эффективность по сравнению с литературными данными. Кроме этого гранулированная форма ФК может быть удобна для промышленного применения, когда значительно упрощается процесс введения и выведения ФК из зоны реакции по сравнению с порошкообразными материалами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено по государственному заданию Российской Федерации (государственный регистрационный номер 0089-2019-0008 и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-43-500093 p_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guoa Q., Zhang Q., Wang H., Zhao Z. // *Catalysis Communications*. 2018. V. 103. P. 24
2. Chen X., Wu Z., Liu D., Gao Z. // *Nanoscale Research Letters*. 2017. V. 12. P. 143
3. Cheng L., Xiang Q., Liao Y., Zhang H. // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. P. 1362
4. Korala S., Germain J.R., Chen E., Pala I.R., Li D., Brock S.L. // *Inorg. Chem. Front.* 2017. V. 4. № 9. P. 1451.
5. Hu G.X., Tang B. // *Mater. Chem. Phys.* 2013. V. 138. P. 138:608.
6. Fuentes G.G., Elizalde E., Yubero F., Sanz J.M. // *Surf. Interface Anal.* 2002. V. 33. P. 230.
7. Khairy M., Zakaria W. // *Egypt. J. Chem.* 2014. V. 23. P. 419.
8. Zeng Z.L., Zheng G., Wang X.C., He K.H., Chen Q.L., Yu L., Wang Q.B. // *J. At. Mol. Sci.* 2010. V. 1. P. 177.
9. Zhang X.T., Zhou G.W., Zhang H.Y., Wu C.C., Song H.B. // *Trans. Metal Chem.* 2011. V. 36. № 2. P. 217.
10. Chowdhury I.H., Ghosh S., Naskar M.K. // *Ceramics Int.* V. 42. № 2. P. 2488.
11. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T., Jr. et al. // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 735.
12. Yao S., Li J., Shi Z. // *Particuology*. 2010. V. 8. № 3. P. 272.
13. Martinsa A.C., Cazetta A.L., Pezoti O., Souza J.R.B., Zhang T., Pilau E.J., Asefa T., Almeida V.C. // *Ceramics International*. 2017. V. 43. P. 4411.
14. Qi K., Selvaraj R., Al-Fahdi T., Al-Kindy S., Kim Y., Wang G.-C., Taie C.-W., Sillanpää M. // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 387. P. 750.
15. Panahian Y., Arsalani N., Nasiri R. // *J. Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. 2018. V. 365. P. 45.
16. Abdullahi N., Saion E., Shaari A.H., Al-Hada N.M., Keiteb A. // *PLoS One*. 2015. V. 10. № 5. P. 0125511.
17. Xu Y.-J., Zhuang Y., Fu X. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. № 6. P. 2669.
18. Balandin A.A. // *Nature Mater.* 2011. V. 10. P. 569.
19. Zhang L.W., Fu H.B., Zhu Y.F. // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. № 15. P. 2180.
20. Zhang X.Y., Li H.P., Cui X.L., Lin Y.H. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. P. 2801.
21. Bai X.J., Wang L., Zong R.L., Lv Y.L., Sun Y.Q., Zhu Y.F. // *Langmuir*. 2013. V. 29. № 9. P. 3097.
22. Kalyanasundaram K., Borgarello E., Grätzel M. // *Helvetica Chim. Acta*. 1981. V. 64. № 1. P. 362.
23. Boroski, M., Rodrigues, A.C., Garcia, J.C., Sampaio, L.S., Nozaki, J., Hioka, N. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 162. P. 448.
24. Al-Ekabi H., Serpone N. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. № 20. P. 5726.
25. Wang X.H., Li J.-G., Kamiyama H, Moriyoshi Y. Ishigaki T. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 13. P. 6804.
26. Yang S, Xu Y., Huang Y., Zhou G., Yang Z., Yang Y., Wang G. // *Int. J. Photoenergy* V. 2013. Article ID 191340. 5 p.
27. Ahmad S., Ashraf A. // *International J. Chemical Studies*. 2016. V. 4. № 5. P. 98.